

Rec'd PCT/PTO 14 FEB 2005 #2

PCT/JP03/10005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-236471
[ST. 10/C]: [JP2002-236471]

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

REC'D 26 SEP 2003

WIP PCT

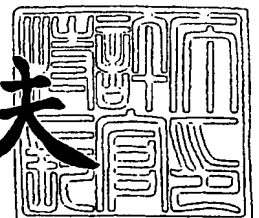
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001448

【提出日】 平成14年 8月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 桜井 信二郎

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 瀧 敬一

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に熱により呈色する感熱記録層を設け、更に該感熱記録層上に (a) 樹脂エマルションを主成分とする保護層を設けてなる感熱記録材料において、

(1) (a) 樹脂エマルションが (メタ) アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体を含む S P 値 (溶解性パラメーター) が 12.0 以上である (b) 共重合樹脂エマルションと、(c) ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとからなり、

(2) (b) 共重合樹脂エマルションの固形分 100 重量部中、カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも 1 種が 1 から 10 重量部であり、かつ、

(3) 保護層に架橋剤を含まない、
ことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 前記 (a) 樹脂エマルション中、(b) 共重合樹脂エマルションと (c) ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとの固形分重量割合が 100/10~100/0.5 であることを特徴とする請求項 1 記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 前記 (c) ポリオレフィン共重合樹脂エマルションが炭素数 2 から 16 の α -オレフィンの単独又は 2 種以上の共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感熱記録材料に関するものである。特に架橋剤を併用しない一液の保護層の使用によって、生産性の向上に大きく寄与出来、且つ、架橋剤に由来する諸問題を解決し、同時に耐熱性、耐水性、耐薬品性をも向上させた感熱記録材料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

通常無色ないし淡色で電子供与性の塩基性染料と有機又は無機の電子受容性物質を主成分とし、これに結合剤、充填剤、増感剤、滑剤等を配した記録層を支持体上に設けた記録材料は、熱による機能単体同士の溶融接触による呈色反応を利用した感熱記録材料としてよく知られている。（特公昭 4 3 - 4 1 6 0 号公報、特公昭 4 5 - 1 4 0 3 9 号公報等）。

【0 0 0 3】

このような感熱記録材料は、記録機能が予め支持体（紙、合成紙、合成樹脂フィルム等）に施されているため、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等、単に印加熱するだけで画像が得られるなど、煩雑な現像工程が不要であり、しかも出力機器の構造が比較的簡単でコンパクトですみ更に保守も容易なため、ファクシミリ、工業用計測端末、医療用端末、ハンディーターミナル、POSシステム、発券システムなどを含めた各種プリンターの出力シートとして広く使用されている。

【0 0 0 4】

しかしながら、上記感熱記録材料は近年益々用途範囲の拡大に伴い、様々な環境下で使用されることから、日常の取り扱いにおいて、以下の課題を有していた。即ち、感熱記録材料に水が触れた時の記録層の脱落、可塑剤を含むプラスチックフィルムやシートに接触した時の記録画像の消褪色、有機溶剤に触れた時の発色など、保存安定性を十分に満足できるものでなかった。

【0 0 0 5】

そこで、かかる課題を解決する手段として感熱記録層の上に保護層を設ける方法が種々提案され実施されているが、いずれも感熱記録層を種々環境下において高度に保護するために保護層を架橋させなければならず、種々の水性樹脂を種々の架橋剤などの組み合わせで、硬化させて用いられている。例えばグリシジル系架橋剤（特開昭 5 7 - 1 8 8 3 9 2 号）を用いることで耐油性、耐マッチング性（熱ヘッドへのカス付着）に優れたものが提案されているが、反応性に乏しく耐水性が充分とはいえない。

【0 0 0 6】

アミノ化合物にグリオキシジル系架橋剤を使用した保護層（特開昭64-61287号）は耐水、耐薬品性に優れるが、ホルマリンを発生するので食品用ラベルには不適である。アジリジン系架橋剤は反応速度が速いものの、水溶液中では不安定であり、また、毒性が強いことから管理が難しい。イソシアナート系化合物（特開昭57-19036号）を用いる方法も同様である。エポキシ系架橋剤の使用（特開昭49-36343号、特開昭60-68990号、特開平5-318926号）の提案では芳香環を有するものは耐可塑剤性に劣り、多価アルコールのグリシジルエーテル系のもものは地肌発色を発生させるなどの問題を残している。公知のポリアミン・アミドのエピクロロヒドリン変性系の架橋剤は塩素を含有しているため、環境を考慮すれば好ましくない。

【0007】

このように架橋剤を用いることである程度課題を達成しているものの、未だ充分とはいえない。

さらにこれらの架橋剤は低温架橋を前提としているため、主剤樹脂と混ぜた後の塗工液の安定性（経時変化）の確保が難しかったり、感熱記録材料の特性上、製造工程中に架橋剤が充分架橋し得る程の熱を加えることができないことから、塗工後に長時間エイジングしなければならないという工程、及び生産性上の問題も抱えている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記事情に鑑み、本発明は保護層に架橋剤を用いることから生じる諸問題を解決した、即ち、製造が容易でかつ生産性に優れ、且つ耐水性、耐熱性（走行安定性）、耐薬品性にも優れた感熱記録材料、およびこれに用いられる感熱記録材料用エマルションを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

水性樹脂として、水溶性樹脂およびエマルションの形態がある。このうち、エマルションは水溶性樹脂に比べ、①耐水性が良い、②樹脂濃度が高くても粘度が低いことから取り扱いが容易である、③粒子の構造制御によっては目的とする機

能を効率よく発現することができる、④非危険物であり、取り扱いの上で法的な制約を受けない、⑤毒性が低いなどの利点を有する。

【0010】

本発明者らは、エマルションの有するこれらの利点を最大限に活かしながら前述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の組成、構成からなる水性の樹脂エマルションを感熱記録材料の保護層に用いることで目的を達せられること見だし、本発明を完成したものである。

【0011】

上記課題を解決する本発明は、以下の[1]～[5]に記載した事項により特定される。

[1] 樹脂エマルションを主成分とする保護層を設けてなる感熱記録材料において、

(1) (a) 樹脂エマルションが(メタ)アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体を含むSP値(溶解度パラメーター)が12.0以上である(b)共重合樹脂エマルションと、(c)ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとからなり、

(2) (b)共重合樹脂エマルションの固形分100重量部中、カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも1種が1～10重量部であり、かつ、

(3) 保護層に架橋剤を含まない、
ことを特徴とする感熱記録材料。

[2] (a)樹脂エマルション中、(b)共重合樹脂エマルションと(c)ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとの固形分重量割合が100/10～100/0.1であることを特徴とする[1]に記載の感熱記録材料。

[3] (c)ポリオレフィン共重合樹脂エマルションがエチレン、プロピレン、1-ブテン等の α -オレフィンの単独又は2種以上の共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする[1]又は[2]に記載の感熱記録材料。

【0012】

本発明における(a)樹脂エマルションは、感熱記録材料の保護層に要求され

る基本特性、即ち、保存安定性（耐水性、耐可塑剤性、耐溶剤性等）、走行安定性（耐熱性）を架橋剤を用いしないで発現するため、2種の樹脂エマルションから構成される。即ち、（メタ）アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体からなるSP値が12.0以上の（b）共重合樹脂エマルションと、（c）ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとの均一混合体として提供される。この内（b）共重合樹脂エマルションは保護層として感熱層を外部環境（耐可塑剤、耐溶剤、耐薬品等）から強固に保護するのと、使用時にサーマルヘッドから受ける熱に対する耐熱性（粘着性）から樹脂の内部凝集力を大きくする必要があり、SP値として12.0以上を必要とする。12.0以下では樹脂の分子間凝集力不足に伴い、可塑剤、有機溶剤が保護層（樹脂の分子間）を浸透して感熱層を侵し、不必要な発色、褪色など感熱層の保存安定性に支障を来すし、また、同時に感温性が増すため熱により軟化しやすくなり、サーマルヘッドの走行安定性に欠けてくる。SP値の上限は特に設けないが、工業的に用いる材料の範囲、および本発明に適用される樹脂特性を考慮すれば14.0以下の範囲である。14.0以上では樹脂の親水性が増し、保護層に必要な基本物性の一つの耐水性が大きく低下したり、また本発明の（b）樹脂エマルションそのものの製造が困難となる。なお、本発明のSP値は共重合成分それぞれの分子構造と原子団の蒸発エネルギーの総計、および共重合成分のモル体積比率から導かれた値を用いている。

【0013】

（b）共重合樹脂100固形分中の（メタ）アクリロニトリルの重量割合は特に定めないが好ましくは20～80重量部であり、更に好ましくは30～70重量部である。（メタ）アクリロニトリルの使用量が少なすぎると必要な耐水性が得られないことや、走行安定性に支障をきたし、更に十分な耐可塑剤性が得られないことがある。使用量が多すぎるとエマルションそのものの製造（重合）安定性に欠けてくる場合があるほか、Tgが必要以上に高くなるため、成膜性や充填剤等への結着性に支障を来す。よって前記範囲にて共重合可能なその他のビニル単量体との共重合により、本発明の効果を損なわないTgに設定する必要がある。

【0014】

(メタ) アクリリニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体の例としては後記するカルボキシル基を有するビニル単量体の例の他、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、(メタ) アクリル酸2-(N-メチルアミノ)エチル、(メタ) アクリル酸2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、(メタ) アクリル酸グリシジル等の(メタ) アクリル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体類、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド等のN-置換不飽和カルボン酸アミド類、ビニルピロリドンの如き複素還式ビニル化合物、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン化合物、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類、ブタジエンの如きジエン類が挙げられ、一種あるいは二種以上組み合わせて用いられる。

【0015】

本発明の(c) ポリオレフィン共重合樹脂エマルションは、(b) 共重合樹脂エマルション中に均一に且つ、独立して分散して(a) 樹脂エマルションを構成し、(b) 共重合樹脂エマルションとの相乗効果により、保護層に必要な走行安定性および耐熱性を著しく高める機能を担持する。一方、理由は定かではないが本発明のSP値以下では相乗効果が現れにくい。

【0016】

粒子径は特に制限はないが小さい方が好ましく、2000nm以下、更に好ましくは1000nm以下である。粒子径が大きいと(a) 樹脂エマルション中で上層に分離したり、均一分散性に欠けること等で保護層が不均質になり、保護層の物性が安定に発現しないことがある。1000nm以下であれば安定、且つ均一に系中に独立して存在させることが出来る。更に同一の重量割合であれば機能発現効果も大きい。

【0017】

本発明の (b) 共重合樹脂エマルション中のカルボキシル基を有するビニル単量体は (b) 共重合樹脂エマルションを作成する際の重合安定性を確保するため必須となるほか、重合後、塩基により中和することで樹脂粒子表層が水和、軟化し成膜性を高める効果がある。また、必要により添加される各種の充填剤の分散性、結合性を高める機能も有する。更に必要により併用される架橋剤との反応基としても働く。

【0018】

(b) 共重合樹脂エマルションの 100 重量固形分中にカルボキシル基を有するビニル単量体は 1～10 重量部の範囲が好ましく、更に好ましくは 2～8 である。1 重量部未満では重合安定性に欠けたり、中和されても樹脂粒子の軟化が不十分で成膜性に欠けてくる。10 重量部以上では保護層の耐水性が充分でなく、また中和調整の際に樹脂粒子の溶解が起こり、ゲル化する場合がある。

【0019】

カルボキシル基を有するビニル単量体の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸の如きエチレン性不飽和一塩基性カルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸の如きエチレン性不飽和二塩基性カルボン酸およびモノアルキルエステルがあり、少なくともこれらの一種、または二種以上の組み合わせで用いられる。

【0020】

本発明における (c) ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの固形分重量比は (a) 樹脂エマルションの固形分 100 重量部に対して、10～0.5 の範囲であり、好ましくは 10～1、更に好ましくは 10～2 である。10 重量部以上では保護層の成膜性を損ねたり、塗膜欠陥が生じ易くなる他、その上に印刷を施す際、インクの付着性に支障をきたす場合がある。0.5 重量部未満では走行安定性や耐熱安定性の更なる機能向上効果が発現できない。

【0021】

ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの例としてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1

ードデセン等の α -オレフィンの単独および又は2種以上の共重合体が挙げられるが、中でもエチレン、プロピレン、1-ブテンが好ましく用いられる。

【0022】

本発明の(b)共重合樹脂エマルションの平均粒子径(数平均)は特に制限はないが、好ましくは50~500nm、更に好ましくは70~300nmである。平均粒子径が小さすぎると、エマルションの粘度が著しく高くなることがある。この場合、製造時の樹脂濃度を低くしなければならいため、保護層塗工液の乾燥性も遅くなり、本発明の感熱記録材料の生産性に支障をきたすことを含め、経済上好ましくない。一方、平均粒子径が大きすぎると、緻密な保護層が形成されにくいために感熱記録層の保存安定性に欠ける場合がある。粒子径は(b)共重合樹脂エマルションの組成や界面活性剤により操作でき上記の範囲内になるように調整される。

【0023】

また、(b)共重合樹脂エマルションのガラス転移点は0~100℃であり、更に好ましくは20~70℃の範囲である。0℃未満では耐熱性に劣り、100℃を越えると成膜性に劣るという不都合を生じる場合がある。ただしガラス転移点によって本発明が制限されるものではない。

【0024】

(b)共重合樹脂エマルションを製造する際、必要に応じて、安定性を付与するために乳化剤を用いることができる。例えば、高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等の非イオン界面活性剤を単独もしくは二種以上の組み合わせで使用することもできる。これらの乳化剤の使用量については、特に制限はないが、樹脂の耐水性を考慮すると、必要最小限量を使用することが好ましい。

【0025】

(b)共重合樹脂エマルションを製造する際に使用する重合開始剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、有機ハイドロパーオキサイド、アゾビスシアノ吉草酸等

の水溶性開始剤、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等の油溶性開始剤、あるいは還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤が使用される。重合開始剤の使用量については特に制限はなく、公知技術に従えばよいが通常、ビニル単量体100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で用いられ、好ましくは0.1～5重量である。

【0026】

さらに (b) 共重合樹脂エマルションを製造する際に、必要に応じて分子量調節剤（連鎖移動剤）を用いても良く、それらの例としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、低分子ハロゲン化合物等が挙げられる。

【0027】

(b) 共重合樹脂エマルションは塩基により中和調整されるが、その際の中和剤としてはアンモニア（水）が用いられる。中和剤の例として他に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムや各種のアミン類が挙げられるが、保護層の耐水性、熱ヘットの損傷、あるいは熱発色時の減感が生じる場合がある。アンモニア（水）であれば、これらの負作用が無い上、比較的低温で離脱し易いので保護層形成後の耐水性が短時間で発現できる。

【0028】

本発明において保護層に必要により充填剤を配することもできる。添加量に特に制限はないが、本発明を損なわない範囲で、適宜その種類と量を選択することができる。充填剤としては炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、コロイダルシリカ等の無機充填剤、尿素-ホルマリン樹脂、ポリスチレン微粉末等の有機微粒子が挙げられ、一種あるいは二種以上の組み合わせで用いられる。

【0029】

充填剤の他に必要に応じて用いられる成分としては走行安定性をより向上させるための高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸アミド等の滑剤の他、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、濡れ剤、粘度調整剤、その他の助剤、添加剤が挙げられる。

【0030】

特に架橋剤の添加は必要としないが、本発明の効果を損なわなければその使用は一向に差し支えなく、状況により適宜適応させてもよく、制限されるものではない。その場合の架橋剤としては (b) 共重合樹脂エマルジョンに含まれるカルボキシル基やその他の共重合可能なビニル単量体から導入される各種の官能基（水酸基、メチロール基、アミノ基、アセトアセチル基、グリシジル基等）と反応しうる材料から適宜選択する必要がある、例えばグリオキサール、ジメチロール尿素、多価アルコールのグリシジルエーテル、ケテンダイマー、ジアルデヒド化澱粉、ポリアミド・アミンのエピクロロヒドリン変性物、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硼酸などが挙げられる。

【0031】

本発明における保護層の構成樹脂成分として、本発明の (a) 樹脂エマルジョンの他、必要により他の公知の水性樹脂を併用することもできる。このような樹脂の例としては、天然樹脂（例えば、アルギン酸ソーダ、澱粉、カゼイン、セルロース類）や合成樹脂（ポリビニルアルコール、各種合成ゴムラテックス、ポリウレタン、エポキシ、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）が挙げられる。このうち、ポリビニルアルコールの変性物が好ましく、例えばそれらの変性物の例として、カルボキシル変性、エポキシ変性、シラノール変性、アセトアセチル変性、アミノ変性、オレフィン変性、アミド変性、ニトリル変性等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

【0032】

本発明の (a) 樹脂エマルジョンを適用する部位は、感熱記録層の上、支持体の裏に限られず、保護層としての機能を求められる部位に適宜適用することができる。

【0033】

また、本発明における感熱記録層部の発色システムも特に限定するものではない。因みに、これら発色システムとしては、ロイコ染料とフェノール性物質に代表される酸性物質を利用したもの、イミノ化合物とイソシアネート化合物を利用したもの、ジアゾ化合物とカップラーを利用したものなどがある。

【0034】

本発明における保護層は、通常支持体として紙、合成紙、フィルム上などに設けられた公知の感熱記録層上、および／又は支持体の裏面、支持体と感熱記録層の間に、エアナイフコーター、グラビアコーター、ロッドコーター等により、乾燥重量で1～10 g/m²塗布されることで本発明の目的が達せられるが、保護層表面に必要により高い光沢感を付与する場合は、保護層の構成成分の内から充填剤を除くことで対応できる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら諸例によって限定されるものではない。なお、諸例中の部数、および%は特に指定のない場合は、重量部及び重量%を表す。

【0036】

(b) 共重合樹脂エマルションの製造

製造例 (b) 1

攪拌機、環流冷却器付きのセパラブルフラスコに、脱イオン水195部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.3部を仕込み、窒素ガスで置換した後70℃に昇温した。昇温後、過硫酸カリウムを1.0部加えてから、下記組成のビニル単量体乳化物を約4時間かけて連続添加した後、80℃に昇温しそのまま2時間保持して重合を完結させた。完結後、室温まで冷却してからアンモニア水にて中和を行い、PHを約8.0に調整した固形分約30%の(b)1共重合樹脂エマルションを得た。

ビニル単量体乳化組成物

アクリロニトリル	30.0 部
アクリル酸 n-ブチル	50.0
メタアクリル酸	10.0
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	10.0
n-ドデシルメルカプタン	0.5
脱イオン水	40.0

ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.5

【0037】

製造例 (b) 2～5 及び比較製造例 (b) 6～8

ビニル単量体組成を変更した以外は製造例 (b) 1 と同様にして、(b) 共重合樹脂エマルション、(b) 2～(b) 5 及び比較製造例 (b) 6～8 を製造した。組成及び結果を表 1 [表 1] にまとめて記す。

表中、溶解性パラメーター (SP 値)、ガラス転移温度、および製造安定性の評価基準は以下のとおりである。

【0038】

(溶解性パラメーター)

Journal of Coatings Technology (5 巻/6 96 号, 100 頁, 1983 年) による

【0039】

(ガラス転移点)

ガラス転移温度は、共重合体のガラス転移温度であり、フォックスの式 (Bull. Am. Phys. Soc., 1 巻, 3 号, 123 頁[1956年]、) により求めた。

【0040】

(製造安定性)

○: 乳白色の外観を示す安定なエマルション粒子であり、製造時における凝集体の発生や攪拌翼への付着物、および残差の発生がない。

△: 製造時において、若干の凝集物が攪拌翼に付着している。

×: エマルション重合が進行しない。即ち、生成重合体の分散安定化に欠け、全体が凝集する。

【0041】

つぎに、製造例 (b) 1～5、および比較製造例 (b) 6～8 を保護層に用いて感熱記録材料とした実施例につき説明する。何れの実施例においても組成は重量部である。なお、比較製造例中、製造安定性に問題を生じた (b) 8 は以下の実施例に適用しなかった。

【0042】

実施例 1

製造例で得た (b) 1 共重合樹脂エマルション、100 g に 42 % 固形分濃度のポリオレフィン共重合樹脂エマルション (三井化学製: 粒子径 400 nm、ケミパール W4005) を 7.1 g 加えた後、充分攪拌混合し、(a) 1 樹脂エマルションを調整した。つぎにこの調整液に 20 % 固形分濃度のステアリン酸亜鉛分散液 (中京油脂製: F115 微粒子タイプ) を 3.0 g と水 50 g を加え、均一に混合後、市販の表面無処理感熱ワープロ用紙に乾燥重量で 3 g/m^2 になるようにバーコーターにて塗布後、乾燥 (60℃で30秒強制乾燥後、20℃/60%RH 雰囲気下で24時間養生) させ感熱記録材料を得た。

【0043】

実施例 2

製造例で得た (b) 2 共重合樹脂エマルションを用いたこと、ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 3.6 g としたこと (以上 (a) 2 樹脂エマルションの調整)、およびこれに充填剤としてカオリナイトクレー (エンゲルハート製: UW90) の 60 % 分散液 25 g を加えた以外は実施例 1 と同様にして、感熱記録材料を得た。

【0044】

実施例 3

製造例で得た (b) 3 共重合樹脂エマルションを用いたこと、ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 2.9 g としたこと (以上 (a) 3 樹脂エマルションの調整) およびこれに充填剤として微粉末シリカ (水沢化学製: P-527) の 50 % 分散液 12 g を加えた以外は実施例 1 と同様にして、感熱記録材料を得た。

【0045】

実施例 4

製造例で得た (b) 4 共重合樹脂エマルションを用いたこと、ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 1.4 g としたこと (以上 (a) 4 樹脂エマルションの調整) 以外は実施例 1 と同様にして、感熱記録材料を得た。

【0046】

実施例 5

製造例で得た (b) 5 共重合樹脂エマルションを用いたこと、ポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 2.1 g としたこと (以上 (a) 5 樹脂エマルションの調整) およびこれに充填剤として重質炭酸カルシウム (白石カルシウム製: ソフトン 1800) の 50% 分散液 24 g を加えた以外は実施例 1 と同様にして、感熱記録材料を得た。

【0047】

比較例 1

比較製造例で得た (b) 6 共重合樹脂エマルションを用いた (以上 (a) 6 樹脂エマルションの調整) こと以外は実施例 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0048】

比較例 2

比較製造例で得た (b) 7 共重合樹脂エマルションを用いた (以上 (a) 7 樹脂エマルションの調整) こと以外は、実施例 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

【0049】

比較例 3

実施例 2 でポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加量を 10.7 g とした (以上 (a) 8 樹脂エマルションの調整) こと以外は同様にして感熱記録材料を得た。

【0050】

比較例 4

実施例 3 でポリオレフィン共重合樹脂エマルションの添加を行わなかったこと以外は同様にして感熱記録材料を得た。

【0051】

参考例 1

実施例 1 でポリオレフィン共重合樹脂エマルション、ケミパール W4005 の代わりに、ケミパール W400 (粒子径 4000 nm) を用いたこと以外は同様

にして感熱記録材料を得た。

【0052】

参考例 2

実施例 4 で、架橋剤として多価アルコールのグリシジルエーテル（長瀬産業製：デナコール 512）1.5 g を加えたこと以外は同様にして感熱記録材料を得た。

【0053】

参考例 3

実施例 5 で、架橋剤としてポリアミドポリアミンのエピクロルヒドリン変性樹脂（三井化学製：ユーラミン P5600）5.0 g を加えたこと以外は同様にして感熱記録材料を得た。

【0054】

実施例および比較例（参考例）に用いた（a）1～（a）9 樹脂エマルションの構成を表 2 [表 1] にまとめて記す。

以上、実施例 1～5、比較例 1～4、及び参考例 1、2 で得られた感熱記録材料を以下の方法で評価した。評価結果を表 3 [表 2] に示す。

【0055】

（1）走行安定性

感熱印字装置（大倉電気製、TH-PMD）を使用して、以下の条件によってベタ黒記録のパターン画像を作成し、その時の音（パチパチ音）の程度とヘッド汚れ、保護層の表面状態等を総合的に評価した。

印加電圧 ： 24 V

パルス幅 ： 1.74 ms

印加エネルギー ： 0.34 mJ / ドット

○：音がせず、ヘッド汚れもなく、保護層の表面状態が良好。紙送りもスムーズ。

△：若干音がするが、ヘッド汚れもなく、保護層の表面状態も良好。紙送りもスムーズ。

×：パチパチと音が大きい。ヘッド汚れが見られ、保護層の表面が粗れて

いる。紙送りにも支障あり。

【0056】

(2) 耐水性

未発色部および140℃の熱ブロックを1秒間当てて発色した感熱記録面を、学振型摩擦堅牢試験機（但し、無荷重）を用いて、水を含ませたガーゼにて20回こすり、状態を観察した。

○：変化なし

△：擦った痕が認められる。

×：感熱記録層が欠落する。

【0057】

(3) 耐可塑剤性

上記と同様条件にて画像を作成し、画像部に透明タイプの電気絶縁用ポリ塩化ビニル粘着テープ（日東電工製）を貼り付け、40℃で24時間後に剥がして、非テープ貼り付け部とテープ貼り付け部の濃度をマクベス濃度計にて測定し、濃度保持率（％）を次式により算出した。（値が大きい程良好）。

$$\text{濃度保持率（％）} = (\text{テープ貼り付け部の濃度} \div \text{非テープ貼り付け部の濃度}) \times 100$$

【0058】

(4) 地肌

保護層を設けた感熱記録面の未発色部の地肌を目視にて観察。

○：変化なし。

×：明らかに地肌かぶりあり。

【0059】

(5) 保護層配合液の安定性

40℃、24時間後の保護層配合液の状態を総合的に観察した。（増粘、ゲル化、分離等）

【0060】

【表1】

<表1> 製造例 (b)1~5、および比較製造例(b)6~8

組成	製造例								比較製造例		
	(b)1	(b)2	(b)3	(b)4	(b)5	(b)6	(b)7	(b)8			
アクリロニトリル	30	55	55	55	55	30	45	62			
メタアクリロニトリル											
アクリル酸n-ブチル	40	30	30	20		27	38				
アクリル酸2エチルヘキシル						23	20				
メタアクリル酸	10	7	5	7		13		3			
アクリル酸						2	1				
アクリル酸2-ヒドロキシエチル						10					
メタアクリル酸2-ヒドロキシエチ	20	5	5	5		10	15				
アクリルアミド		3	3					20			
SP値(溶解性パラメーター)	12.08	12.86	12.98	13.30	12.84	11.56	12.40	14.15			
Tg℃(ガラス転移点)	16.5	40.1	40.6	61.0	29.7	4.7	16.8	86.2			
製造安定性	○	○	○	△	○	○	○	○	凝集		

表2 (a)1~(a)9樹脂エマルジョンの構成

	(a)樹脂エマルジョン	構成		比率(固形分)
		(b)共重合樹脂エマルジョン/(c)ポリオレフィン共重合樹脂エマル		
実施例1	(a)1	(b)1/ケミパールW4005		100/10
実施例2	(a)2	(b)2/ケミパールW4005		100/5
実施例3	(a)3	(b)3/ケミパールW4005		100/4
実施例4	(a)4	(b)4/ケミパールW4005		100/2
実施例5	(a)5	(b)5/ケミパールW4005		100/3
比較例1	(a)6	(b)6/ケミパールW4005		100/4
比較例2	(a)7	(b)7/ケミパールW4005		100/2
比較例3	(a)8	(b)2/ケミパールW4005		100/15
参考例1	(a)9	(b)1/ケミパールW 400		100/10

【0061】

【表 2】

＜表 3＞ 実施例 1～5、比較例 1～4、及び参考例 1、2、3

	(a)樹脂エマルジョン	架橋剤	走行安定性	耐水性	耐可塑性%	地肌状態	塗料安定性 ^{*1}
実施例 1	(a)1	なし	○	△	90		良好
実施例 2	(a)2	なし	○	○	100		良好
実施例 3	(a)3	なし	○	○	95		良好
実施例 4	(a)4	なし	○	○	100		良好
実施例 5	(a)5	なし	○	○	95		良好
比較例 1	(a)6	なし	△	×	0		良好
比較例 2	(a)7	なし	○	×	20		良好
比較例 3	(a)8	なし	△	○	35		良好
比較例 4	(b)3単独	なし	×	○	100		良好
参考例 1	(a)9	なし	○	○	55		2層分離
参考例 2	(a)4	デナコール512	○	△	100	かぶり発生	
参考例 3	(a)5	ユーラミンP5600	○	△	90		ゲル化

* 1: 保護層配合液安定性(30℃、24時間)

【0062】

【発明の効果】

本発明は(メタ)アクリロニトリルを含み、特定のSP値およびカルボキシル基を有する(b)共重合樹脂エマルジョンと特定の(c)ポリオレフィン共重合共重合樹脂エマルジョンからなる(a)樹脂エマルジョンを感熱記録材料の保護

層に用いる際に、架橋剤を用いなくても諸環境下での耐久性および走行安定性が充分発揮されるので、極めて高い生産性と安全性（環境負荷低減）を同時に実現できる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 保護層に架橋剤を用いることから生じる諸問題を解決した、即ち、製造が容易でかつ生産性に優れ、且つ耐水性、耐熱性（走行安定性）、耐薬品性にも優れた感熱記録材料、およびこれに用いられる感熱記録材料用エマルションを提供すること。

【解決手段】 (a) (メタ) アクリロニトリルおよびそれらと共重合可能なビニル単量体を含む S P 値（溶解度パラメーター）が 12.0 以上である (b) 共重合樹脂エマルションと (c) ポリオレフィン共重合樹脂エマルションとからなる樹脂エマルションを保護層の主成分とする。

【選択図】 なし

特願 2002-236471

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
 - ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - ☐ FADED TEXT OR DRAWING
 - ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
 - ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
 - ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
 - ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
 - ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
-
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
 - ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.